

(43) Date of publication of application: **23.10.85**

**C03C 27/12**

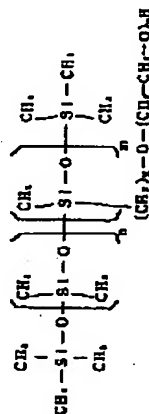
(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: MORI TAKESHI  
ASAHIKA KENICHI

**COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japlo**

**PURPOSE:** To obtain laminated safety glass having superior shock resistance and preventing coloring and whitening or devitrification at the peripheral part due to inferior moisture resistance by sticking two or more sheets of glass together with an interlayer of specified modified polyvinyl butyral resin.

**CONSTITUTION:** A resin composition prepd. by adding or sticking 0.02W/0.40 part by weight of the potassium salt of 1W/6C monocarboxylic acid and 0.01W 0.26 part modified silicon oil to 100 parts polyvinyl butyral resin is plasticized with a plasticizer such as triethylene glycol 2-ethyl butyrate. The modified silicon oil includes ether modified silicon oil represented by the formula (where each of n and m is a positive integer of  $\leq 30$ , and each of x and y is a positive integer of  $\leq 20$ ). Two or more sheets of glass are stuck together with an interlayer of the resulting plasticized polyvinyl butyral resin to obtain laminated safety glass having superior shock resistance and preventing coloring and whitening or devitrification at the peripheral part.



THIS PAGE BLANK (DISP) (010)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-210551

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)10月23日

C 03 C 27/12

8017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 積層安全ガラス

② 特 願 昭59-66434

③ 出 願 昭59(1984)4月2日

⑦ 発 明 者 森 毅 草津市平井町60番地の5

⑧ 発 明 者 朝 比 奈 研 一 滋賀県栗太郡栗東町小柿424番地の1

⑨ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

## 明 細 書

## 発 明 の 名 称

積層安全ガラス

## 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 可塑化ポリビニルブチラール樹脂中間膜によって少くとも2枚のガラスが貼り合わされてなり、ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、炭素数が1～6のモノカルボン酸カリウムが0.02～0.40重量部及び変性シリコンオイルが0.01～0.26重量部含有されるか又は付着されていることを特徴とする積層安全ガラス。

## 発 明 の 詳 細 な 説 明

## (1) 産業上の利用分野

本発明は積層安全ガラスに関するものである。

## (2) 従来技術

各種輸送機関や建築物の窓等に広く使用されている積層安全ガラスは、通常、2枚の板ガラスを可塑化されたポリビニルブチラール樹脂からなる中間膜を介して貼り合せたものが使用さ

れている。

この積層安全ガラスは、例えば特公昭42-24436号公報に開示されているように、酢酸カリウム等のカルボン酸カリウムを用いることにより中間膜のガラスへの接着力を調整することにより耐貫通強度を高め得ることが知られている。

しかしながら、酢酸カリウムに代替されるカルボン酸カリウムを含有した可塑化ポリビニルブチラール中間膜は押出成形時に着色したり、或いは該中間膜を用いて得られた積層安全ガラスの耐湿性が悪い為に、周辺部が著しく白化したり失透したりするという大きい欠点があった。

## (3) 発明の目的

本発明の目的は上記従来の積層安全ガラスの欠点が解消された、不必要な着色が無く、劣悪な耐湿性による周辺部の白化や失透も無くかつ耐衝撃強度にすぐれた、工業的価値の高い積層安全ガラスを提供することにある。

## (4) 発明の構成

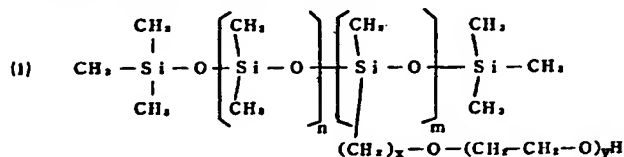
本発明の要旨は可塑化ポリビニルブチラール樹脂中間膜によって少くとも2枚のガラスが貼り合わされてなり、ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、炭素数が1～6のモノカルボン酸カリウムが0.02～0.40重量部及び変性シリコンオイルが0.01～0.26重量部含有されるか又は付着されていることを特徴とする積層安全ガラスに存する。

本発明における可塑化ポリビニルブチラール樹脂としては従来公知のものが広く使用可能であり、例えばポリビニルブチラール樹脂とトリエチレングリコール-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエートもしくはジブチルセバケート等の可塑剤とを含有する樹脂組成物が用いられる。上記ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度は55～80モル%のものが好ましく、又可塑剤量についてはポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して可塑剤20～60重量部とするものが好ましい。

分發揮されないからである。

本発明において上記中間膜に適用される変性シリコンオイルとしては例えばエポキシ変性シリコンオイル、エーテル変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル等がありこれらの変性シリコンオイルは一般にポリシロキサンに変性すべき化合物を反応せしめて得られる淡黄色透明で粘稠な液体である。

本発明においては一般式(1)



(n、mは30以下の正の整数、x、yは20以下の正の整数)

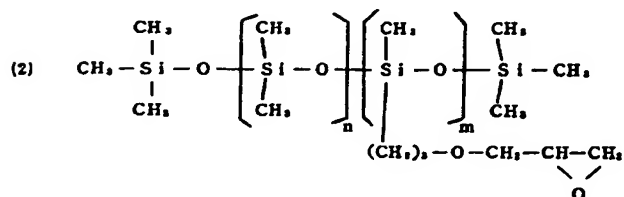
で示されるエーテル変性シリコンオイル、一般式(2)

(以下余白)

上述の如き可塑化ポリビニルアセタール樹脂を中間膜に成型する方法についても公知の方法が採用されて良く、例えば押出機によってシート状に押出成型する方法とか加熱ロールによってシート状に成型する方法等が適宜採用され得る。

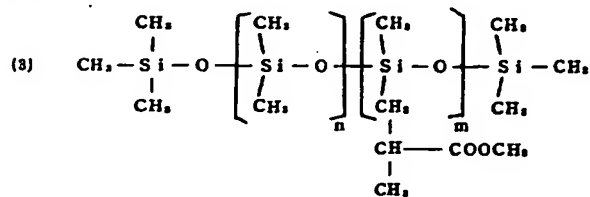
本発明において上記中間膜に適用されるモノカルボン酸カリウム塩として使用できるのは炭素数が1～6のものに限られる。その理由は炭素数が7以上のモノカルボン酸カリウム塩は、後述する変性シリコンオイルと配合しても積層ガラスの自化防止等、種々の効果相乗効果を発揮しえないからである。

又、モノカルボン酸カリウムの添加部数はポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して0.02～0.40重量部である。これは、0.02重量部未満では接着性の調整機能が充分発揮されず、0.40重量部を超えると中間膜が着色するのみならず後述する変性シリコンオイルの添加による積層ガラスの白化、失透防止効果が充



(n、mは30以下の正の整数)

で示されるエポキシ変性シリコンオイル及び一般式(3)



(n、mは30以下の正の整数)

で示されるエステル変性シリコンオイル、就中エーテル変性オイルが好ましく用いられる。

又、上記一般式によって示される各々の変性シリコンオイルは、ブロック共重合体の構造式で表わされたものであるが、本発明においてはランダム共重合体の構造式で表わされるものも

同様に用いられる。

上記変性シリコンオイルの使用量はポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して0.01~0.26重量部である。これは、0.01重量部より少くとも0.26重量部より多くても本発明の目的を達成し得ないからである。

本発明においては前記モノカルボン酸カリウム塩と上記変性シリコンオイルとを前記中間膜に含有せしめるか又は付着せしめることにより適用するものであるがその使用法は以下の如く種々の方法が採用可能である。

例えば、ポリビニルブチラール樹脂と可塑剤との混合物にモノカルボン酸カリウム塩と変性シリコンオイルとを添加混合することによって可塑化ポリビニルブチラール樹脂中にこれを含ませしめる40とか、可塑化ポリビニルブチラール樹脂から成型された中間膜に変性シリコンオイルと前記カリウム塩とを所要量塗布するとかの方法があるが、特に好ましい態様としては可塑剤中に予め前記塩と前記変性シリコンオイル

とを混合した可塑剤混合物とポリビニルブチラール樹脂との混合物から前述したような成型方法に従って中間膜を製するという方法が挙げられる。

しかし、前記カリウム塩と変性シリコンオイルが含有されるか若しくは付着されたポリビニルブチラール樹脂中間膜とガラスとから本発明の積層安全ガラスを製する方法としては従来採用されている製造方法が用いられ得るものであり、例えば上記中間膜を2枚の板ガラス間に挟持せしめて30~160℃、5~15kg/cm<sup>2</sup>の条件の下に10~60分保持することによってガラスと中間膜とを接着せしめ積層安全ガラスを得るという方法が挙げられる。

#### (6) 発明の効果

本発明積層安全ガラスは、前記モノカルボン酸カリウムの特定量と前記変性シリコンオイルの特定量とが含有されるか又は付着された前記可塑化ポリビニルブチラール樹脂中間膜によって少くとも2枚のガラスが貼り合わされている

ことを特徴とするので、低い耐湿性によって生ずる周辺部の白化、失透及び接着性低下が改善され、かつ高い衝撃強度を有する。

#### (6) 実施例

実施例における各試験方法は以下の方法に拠った。

##### 1) 耐貫通強度試験

積層安全ガラスを30cm×30cmの支持枠によって水平に保持し20℃の温度下で該安全ガラスの上方から226kgの鋼球を試験片の中央に自由落下させる。鋼球の高さを漸次増しながら試験を繰返し、行った試験数の50%に相当する試験において安全ガラスが鋼球の貫通を防げる時の鋼球のガラス面からの距離を以って落球高さとする。

##### 2) 耐湿性試験

###### ① 白化性

「陸路運行する自動車の安全ガラス状物に關するアメリカ標準安全規則」(ANSI Z 26.1)の第5章、5.3テストNo.3に準拠し

て行い、積層ガラスの周辺から内部に向かって何mm白化したかを測定した。

###### ② 接着性

上記耐湿性試験(白化性)を行なった積層安全ガラスに、次に示す所謂「ハンメル試験」を行った後に、該ガラス周辺からガラスが全く接着していない領域迄の距離を測定した。

ハンメル試験：積層安全ガラスを一18℃に4時間以上保持したのち、水平面に対して45°に固定した鋼板の上に該鋼板に対して5℃の角度で安全ガラスの先端を保持し、頭部が0.45kgのハンマーで該安全ガラスを破砕し、中間膜へのガラスの付着状態を観察する。

###### ③ 着色度試験

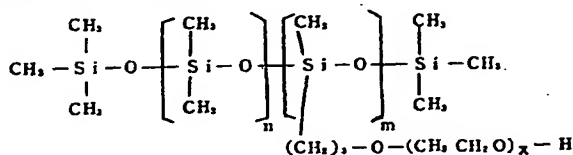
積層安全ガラスの所定の波長における透過率を分光光度計にて測定し、次式にて着色度を評価する。(詳細はJOURNAL OF POLYMER SCIENCE, VOL. VII No. 4 P. 362~によった。)この数値が小さい程着色が著し

5.

$$\text{着色度} = \frac{420 \text{ nm における透過率}}{680 \text{ nm における透過率}} \times 1000$$

### 实施例 1

ブチラール化度 65 モル%、残存ビニルアルコール 24.5 モル%、残存酢酸ビニル 0.5 モル% のポリビニルブチラール樹脂 100 重量部を用意した。別に可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部を用意して、一般式



15

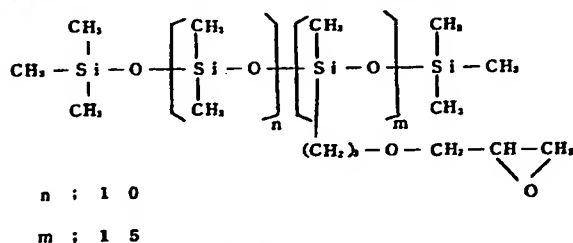
m ; 1 5

8 : 4

で示されるエーテル変性シリコンオイル Q 2 4  
取量部及び緩酸カリウム Q 0 3 取量部を上記可  
塑剤に混合して可塑剤混合物とする。

### 夾 施 例 6

変性シリコンオイルとして一般式



て示されるエポキシ変性オイルを使用する以外  
は実施例 2 と同様にして積層安全ガラスを得た。

各種試験の結果は第 1 表の通りであった。

比較例 1 ~ 5

実施例 1 と同様の手順により、第 1 表に示された添加剤を用いて殺菌安全ガラスを得て、物性評価をした。

比較例 1 は変性シリコンオイルを使用しない場合の例であり、特に実施例 2 との比較からみて耐湿性試験による周辺部白化、及び周辺部の接着性低下が著しいことがわかる。

比較例 2 は変性シリコンオイルを多量に用い

前記ポリビニルブチラル樹脂に上記可塑剤混合物を添加混合した後70℃でロール混練を経て150℃の温度で50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて厚さ0.76 mmの可塑化ポリビニルブチラル樹脂中間膜を得た。こうして得た中間膜を適当な大きさに切断して、これを恒温恒湿室に放置することにより、含水率を0.46重量%に調節し、該中間膜を厚さ2.5 mmのガラス板2枚の間に挟み140℃、13 kg/cm<sup>2</sup>の条件下で貼り合わせて積層安全ガラスを得た。

この安全ガラスについて各種試験を行った結果を第1表に示す。

### 实施例 2 ~ 5

モノカルボン酸のカリウム塩として酢酸カリウム、酪酸カリウム、カブロン酸カリウムを使用し、モノカルボン酸のカリウム塩と変性シリコンオイルの重量部については第1表に示す通りとする。<sup>(5)</sup> 以外は実施例1と同様にして積層安全ガラスを得て試験した。

その結果を第 1 表に示す。

た場合の例であり、特に耐湿性試験後の周辺部の接着性が悪い。

比較例 3 はモノカルボン酸のカリウム塩を過剰に用いた場合の例であり、特に着色が著しく、又、耐湿性試験後の周辺白化及び周辺接着性が劣る。

比較例 4 と 5 は、モノカルボン酸カリウムの炭素数が 7 の場合であり、耐湿性は炭素数 6 のカルボン酸カリウムを用いた実施例 4 に比べて悪く、又耐湿性の改善効果もみられない。

(以下余自)

		モノカルボン酸 カリウム塩		変性シリコン オイル		耐貫通	耐振試験		着色度
		カルボン酸	重量部数	種 類	重量部数	強 度 ( $\text{mm}$ )	白化性	接着性	
							( $\text{mm}$ )	( $\text{mm}$ )	
実 施 例	1	蟻 酸	0.03	エーテル 変性オイル	0.24	6.6	4	3	1060
	2	酢 酸	0.10	"	0.15	6.4	5	4	1062
	3	酪 酸	0.25	"	0.012	6.5	5	5	1041
	4	ヘキサン酸	0.39	"	0.10	6.5	6	4	1085
	5	酢 酸	0.15	"	0.10	6.3	5	5	1058
	6	"	0.10	エポキシ 変性オイル	0.18	6.7	5	4	1060
比 較 例	1	酢 酸	0.20	—	—	5.3	10	8	1008
	2	"	0.08	エーテル 変性オイル	0.30	6.3	7	9	1014
	3	"	0.50	"	0.03	6.2	10	9	962
	4	ヘプタン酸	0.35	"	0.10	4.8	10	7	1038
	5	"	0.35	—	—	4.0	10	7	1032

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**